



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002189294 A**(43) Date of publication of application: **05.07.02**

(51) Int. Cl.

G03F 7/023**B41N 1/14****G03F 7/00****G03F 7/004**(21) Application number: **2000388065**(22) Date of filing: **21.12.00**(71) Applicant: **mitsubishi chemicals corp**(72) Inventor: **tsuruya yasuyuki****(54) POSITIVE IMAGE FORMING MATERIAL****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photomechanical process for a positive photosensitive planographic printing plate having a large development latitude and excellent in processing stability.

SOLUTION: In the positive image forming material having

a positive photosensitive composition layer containing (A) a photothermal converting material and (B) an alkali-soluble resin on the base, the alkali-soluble resin contains a novolak resin and/or phenolic resin and an alkali-soluble resin component whose weight average molecular weight is 22,000 occupies 255 wt.% of the entire alkali-soluble resin.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-189294

(P2002-189294A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト*(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/023 | 5 1 1 | G 0 3 F 7/023 | 5 1 1 2 H 0 2 5 |
| B 4 1 N 1/14 | | B 4 1 N 1/14 | 2 H 0 9 6 |
| G 0 3 F 7/00 | 5 0 3 | G 0 3 F 7/00 | 5 0 3 2 H 1 1 4 |
| 7/004 | 5 0 5 | 7/004 | 5 0 5 |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願2000-388065(P2000-388065)

(22)出願日 平成12年12月21日(2000.12.21)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 ▲鶴▼谷 泰之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型画像形成材料

(57)【要約】

【課題】 現像ラチチュードが大きく、且つ処理安定性に優れたポジ型感光性平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、(A)光熱変換物質、及び(B)アルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物層を有する画像形成材料において、アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂及び又はフェノール樹脂を含有し、重量平均分子量が2000以下のアルカリ可溶性樹脂成分がアルカリ可溶性樹脂全体の55重量%以下であることを特徴とするポジ型画像形成材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、(A) 光熱変換物質、及び (B) アルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物層を有する画像形成材料において、アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂及び又はフェノール樹脂を含有し、重量平均分子量が2000以下のアルカリ可溶性樹脂成分がアルカリ可溶性樹脂全体の55重量%以下であることを特徴とするポジ型画像形成材料。

【請求項2】 光熱変換物質が、シアニン色素を含有する請求項1に記載のポジ型画像形成材料。

【請求項3】 ポジ型感光性組成物層が、実質的に紫外光に感光しないものである請求項1又は2に記載のポジ型画像形成材料。

【請求項4】 ポジ型感光性組成物層が、実質的にキノンジアジド化合物を含まない請求項1乃至3のいずれかに記載のポジ型画像形成材料。

【請求項5】 支持体が、粗面化処理及び陽極酸化処理を施されたアルミニウム板である請求項1乃至4に記載のポジ型画像形成材料。

【請求項6】 ノボラック樹脂が、互いに相溶しないケトン類及び脂肪族炭化水素類からなる溶媒中に混合して分液し、ケトン類に溶解した成分を取り出したものである請求項1乃至5のいずれかに記載のポジ型画像形成材料。

【請求項7】 ケトン類がアセトン、エチルメチルケトン、またはこれらの混合物である請求項6に記載のポジ型画像形成材料。

【請求項8】 脂肪族炭化水素が、炭素数5～8の飽和脂肪族炭化水素である請求項6又は7に記載のポジ型画像形成材料。

【請求項9】 感光性組成物中にノボラック樹脂を30～80重量%含有する請求項1乃至8のいずれかに記載のポジ型画像形成材料。

【請求項10】 感光性組成物中にフェノール樹脂を10～40重量%含有する請求項1乃至9に記載のポジ型画像形成材料。

【請求項11】 請求項1乃至8のいずれかに記載のポジ型画像形成材料を、波長800～1100nmの近赤外レーザー光により露光し、次いでアルカリ現像液にて現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なポジ型画像形成材料及び画像形成方法に関する。更に詳しくは、800～1100nmの波長域のレーザー光によって露光され、直接製版に好適なポジ型画像形成材料及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出

力を行わずに、レーザー光あるいはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光または感熱ダイレクト製版システムが注目されている。特に、高出力の半導体レーザーやYAGレーザーを用いる、高解像度のレーザー感光ダイレクト製版システムは、小型化、製版作業時の環境光や版材コストの面から、その実現が強く望まれていた。

【0003】 レーザー感光ダイレクト製版用の印刷版のなかで、最近、赤外線レーザーを用い、主として化学変化以外変化によって露光部の現像液に対する溶解度を増大させることによりポジ画像を形成する方法が注目を集めており、例えば特開平10-268512号公報、特開平11-194504号公報、特開平11-223936号公報、特開平11-84657号公報、特開平11-174681号公報、WO97/39894、WO98/42507等に開示されている。従来のポジ型感光性平版印刷版が、典型的にはオーキノンジアジド化合物の光分解により、即ち化学変化により現像液に対する溶解度を増大させ、これを画像形成に利用したのに対し、上記の各文献に記載されたポジ型感光性平版印刷版は、赤外吸収色素等の赤外光を吸収して熱に変換する物質とノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂とを主な感光層成分とし、赤外レーザー光露光で発生した熱によって、樹脂のコンフォメーション変化等の物理変化を起こして現像液に対する溶解度を増大させるものである。

【0004】 非化学変化による溶解性の増大を利用したポジ型感光性平版印刷版は、オーキノンジアジド化合物のような白色光に感光する物質を必要としないので、印刷版の取り扱いが白色灯下でも行える利点を有する。しかしながら、このような印刷版は、感光層成分が露光により実質的に化学変化を起こさないために、耐刷性、感度、現像ラチチュード（現像時に露光部が完全に除去される迄の時間と、現像時も未露光部の残膜率が十分に確保される時間の差）等の印刷版の基本性能を全て満足させるのは困難であった。特に、現像ラチチュードを広く取るために、高い露光エネルギーで画像露光を行なった場合、感光層中の光熱変換物質によって過剰な熱が発生し、この熱によって感光層飛散（アブレーション）し、露光装置の光学系を汚染するという問題が生じていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、露光時に感光層の飛散の少ない感光性平版印刷版等の画像形成材料を提供することにある。また、本発明の別の目的は、現像ラチチュードの広い画像形成材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意検討した結果、感光層の樹脂の分子量を制御することにより露光時の感光層の飛散が低減できることを見だし本発明に到達した。なお、感光性組成物中のノボラック樹脂

の分子量を制御することは、例えば、特開平 6-308722 号公報、特開平 4-122938 号公報等に開示があるが、これらはいずれも、集積回路等に用いられる紫外線照射用フォトリソストに関するものであり、印刷版等の画像形成材料としての性能や、近赤外光により照射される組成物に関しては開示されていない。

【0007】即ち、本発明の要旨は、支持体上に、

(A) 光熱変換物質、及び (B) アルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物層を有する画像形成材料において、アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂及び又はフェノール樹脂を含有し、重量平均分子量が 2000 以下のアルカリ可溶性樹脂成分がアルカリ可溶性樹脂全体の 55 重量%以下であることを特徴とするポジ型画像形成材料に存する。また、本発明の別の要旨は、上記ポジ型画像形成材料を、波長 800~1100 nm の近赤外レーザー光により露光し、次いでアルカリ現像液にて現像することを特徴とする画像形成方法に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の画像形成材料は、支持体上に、(A) 光熱変換物質、及び (B) アルカリ可溶性樹脂を必須成分として含有し、さらに溶解抑止剤、熱架橋性化合物、その他の添加剤を必要に応じて含有するポジ型感光性組成物層を有する画像形成材料である。

【0009】本発明に使用する感光性組成物層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等のシート等が挙げられる。このうち画像形成材料として感光性平版印刷版を製造する場合に好ましいのはアルミニウム板である。感光性平版印刷版の支持体としては、塩酸または硝酸溶液中での電解エッチングまたはブラシ研磨による砂目立て処理、硫酸溶媒中での陽極酸化処理および必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されているアルミニウム板を用いることがより好ましい。

【0010】支持体表面の粗面度に関しては、一般的に、表面粗さ Ra の値で示される。これは表面粗度計を用いて測定することができる。本発明において用いられる支持体としてはその平均粗さ Ra として 0.3~1.0 μm のアルミニウム板が好ましく、更に、0.4~0.8 μm のものがより好ましい。本支持体は必要に応じて、更に有機酸化合物による表面処理を施して用いることができる。

【0011】本発明に用いられるポジ型感光性組成物に用いられる第 1 成分である (A) 「光熱変換物質」について述べる。これら光熱変換物質としては、吸収した光を熱に変換し得る化合物であれば特に限定されないが、波長域 800~1100 nm の近赤外線領域の一部又は

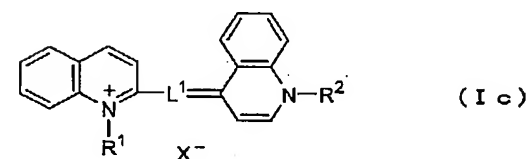
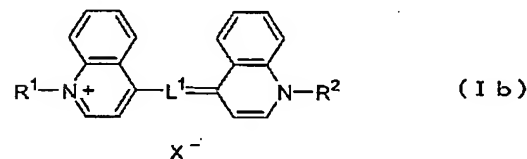
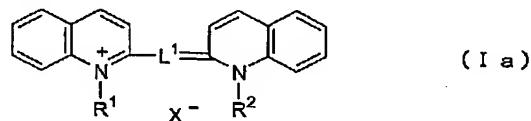
全部に吸収帯を有する有機又は無機の顔料や染料、有機色素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属硼化物等が挙げられる中で、光吸収色素が特に有効である。これらの光吸収色素は、前記波長域の光を効率よく吸収する一方、紫外線領域の光は殆ど吸収しないか、吸収しても実質的に感応せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によっては感光性組成物を変成させる作用のない化合物である。

【0012】これらの光吸収色素としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環等がポリメチン (—CH=) n で結合された、広義の所謂シアニン系色素が代表的なものとして挙げられ、具体的には、例えば、キノリン系 (所謂、狭義のシアニン系)、インドール系 (所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系 (所謂、チオシアニン系)、オキサゾール系 (所謂、オキサシアニン系)、アミノベンゼン系 (所謂、ポリメチン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系、アミニウム系、イモニウム系、フタロシアニン系、アントラキノン系等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、アミノベンゼン系、ピリリウム系、又はチアピリリウム系、アミニウム系、イモニウム系色素が好ましい。

【0013】本発明においては、前記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記一般式 (I a)、(I b)、又は (I c) で表されるものが好ましい。

【0014】

【化 1】



【0015】【式 (I a)、(I b)、及び (I c) 中、R¹ 及び R² は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、L¹ は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該ペ

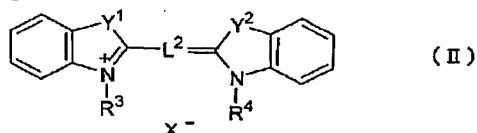
ンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。]

ここで、式(1a)、(1b)、及び(1c)中のR¹及びR²における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、L¹における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0016】又、インドール系、ベンゾチアゾール系色素及びベンゾオキサゾール系色素としては、特に、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

【0017】

【化2】



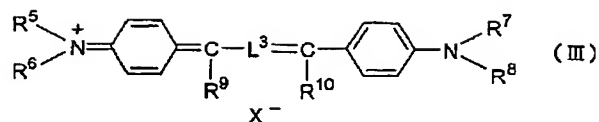
【0018】〔式(II)中、Y¹及びY²は各々独立して、ジアルキルメチレン基、硫黄原子又は酸素原子を示し、R³及びR⁴は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、L²は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。]

ここで、式(II)中のR³及びR⁴における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、L²における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0019】又、アミノベンゼン系色素としては、特に、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。

【0020】

【化3】



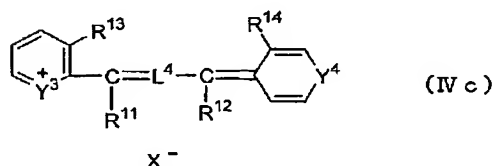
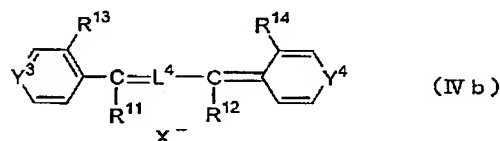
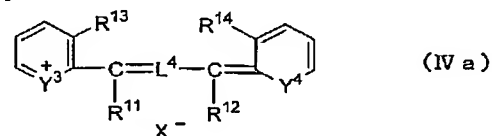
【0021】〔式(III)中、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は各々独立して、アルキル基を示し、R⁹及びR¹⁰は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、L³は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチン基を示し、該トリ又はペンタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。]

ここで、式(III)中のR⁹及びR¹⁰として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、L³における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノン環及びベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0022】又、ピリリウム系、及びチアピリリウム系色素としては、特に、下記一般式(IVa)、(IVb)、又は(IVc)で表されるものが好ましい。

【0023】

【化4】



【0024】〔式(IVa)、(IVb)、及び(IVc)中、Y³及びY⁴は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、R¹¹とR¹³、及びR¹²とR¹⁴が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、L⁴は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチン基を示し、該トリ又は

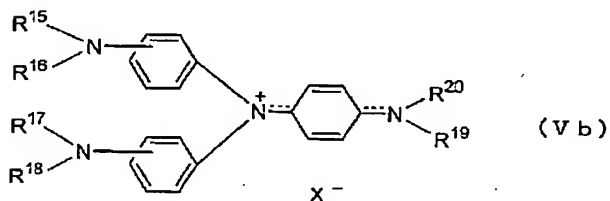
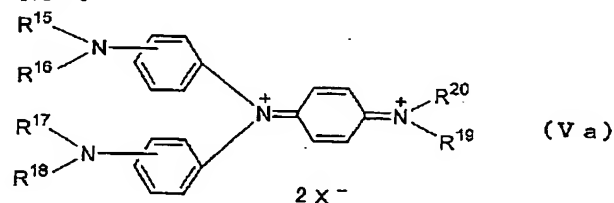
ペンタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。]

ここで、式(IVa)、(IVa)、及び(IVc)のL4における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【0025】更に、アミニウム系、及びイモニウム系色素としては、N、N-ジアリールイミニウム塩骨格を少なくとも1個有するものが好ましく、特に、下記一般式(Va)、又は(Vb)で表されるものが好ましい。

【0026】

【化5】



【0027】〔式(Va)、及び(Vb)中、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、及びR¹⁸は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよい

アルキニル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示し、R¹⁹、及びR²⁰は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、ベンゼン環及びイミノキノン環は置換基を有していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。尚、式(Vb)中の電子結合(—)は他の電子結合との共鳴状態を示す。]

ここで、式(Va)、及び(Vb)中のキノン環及びベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

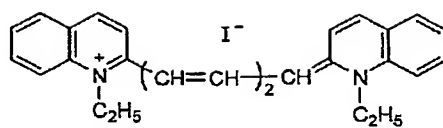
【0028】尚、前記一般式(Ia～c)、(II)、(III)、(IVa～c)、及び(Va～b)における対アニオンX⁻としては、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、及び、BF₄⁻等の無機硼酸等の無機酸アニオン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、及び、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

【0029】以上、前記一般式(Ia～c)で表されるキノリン系色素、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素、前記一般式(III)で表されるアミノベンゼン系色素、前記一般式(IVa～c)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系色素、及び前記一般式(Va～b)で表されるアミニウム系又はイモニウム系色素は、感度の点で優れている。以下に好ましく用いられる光熱変換物質の具体例を示す。

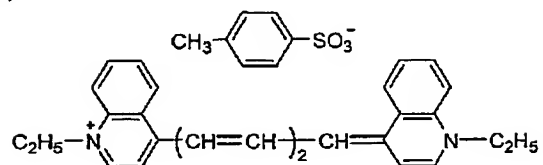
【0030】

【化6】

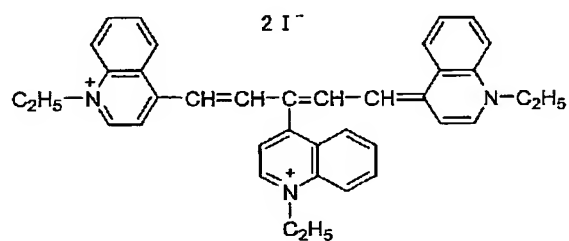
(I-1)



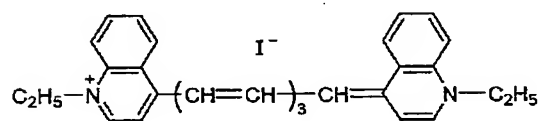
(I-2)



(I-3)



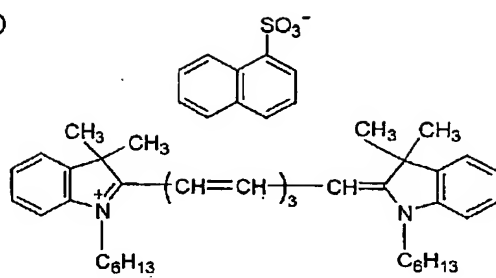
(I-4)



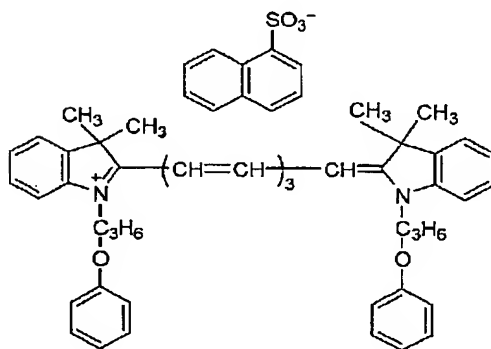
【0031】

【化7】

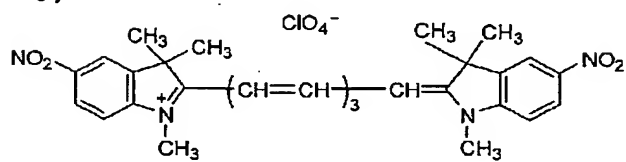
(II-1)



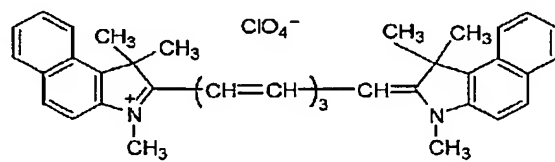
(II-2)



(II-3)



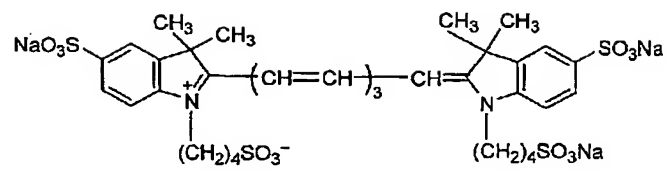
(II-4)



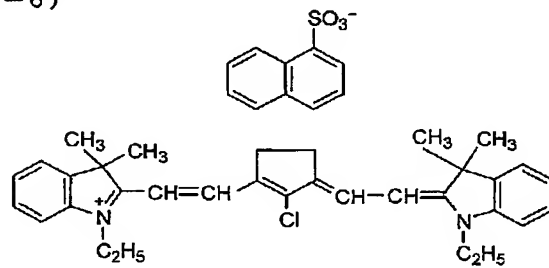
[0032]

[化8]

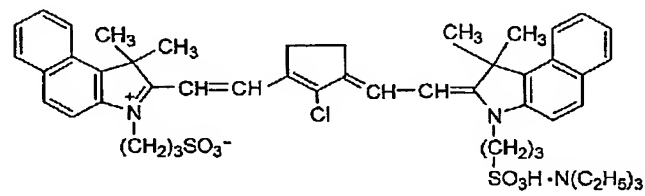
(II-5)



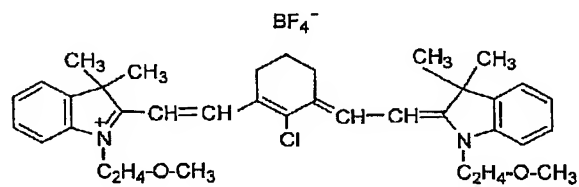
(II-6)



(II-7)



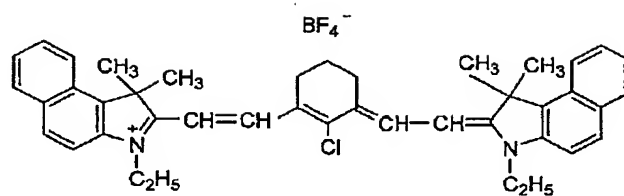
(II-8)



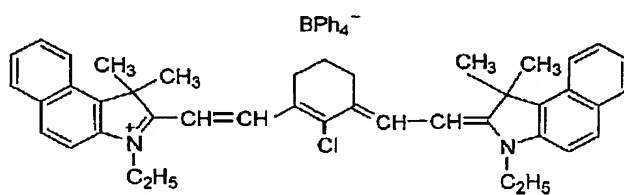
【0033】

【化9】

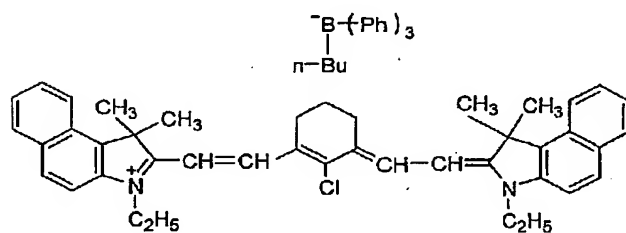
(II-9)



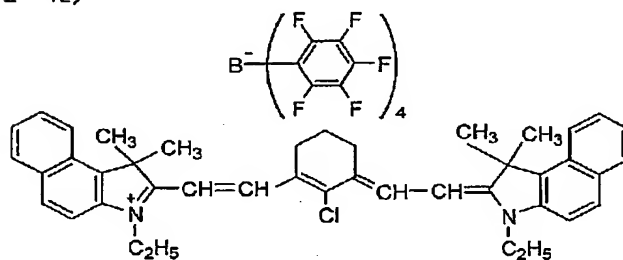
(II-10)



(II-11)



(II-12)



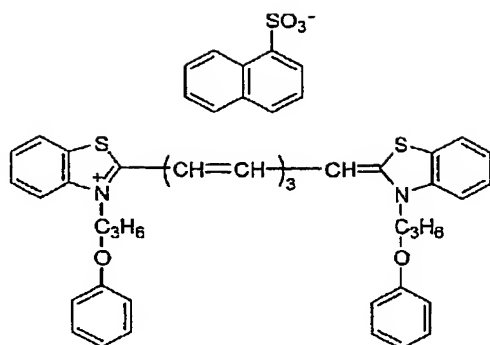
【0034】

【化10】

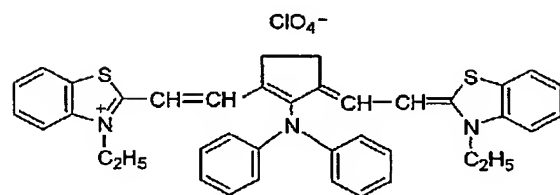
(II-13)

【0035】

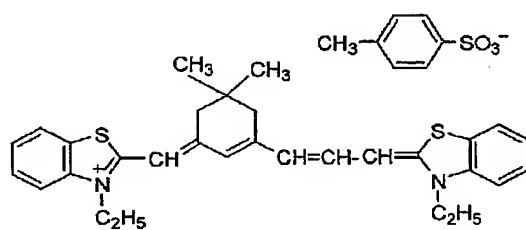
【化11】



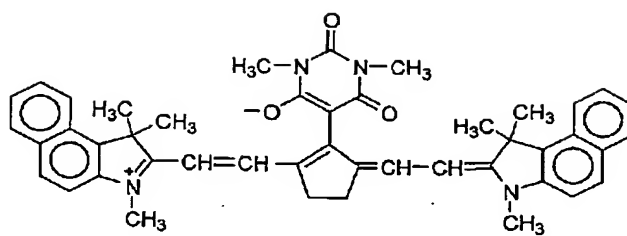
(II-14)



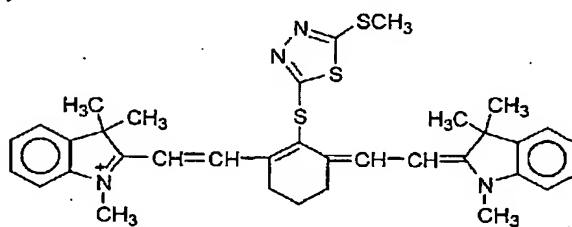
(II-15)



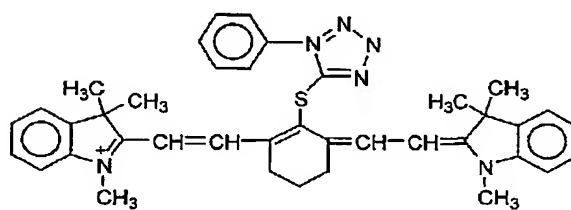
(II-16)



(II-17)



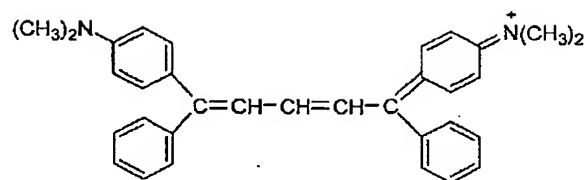
(II-18)



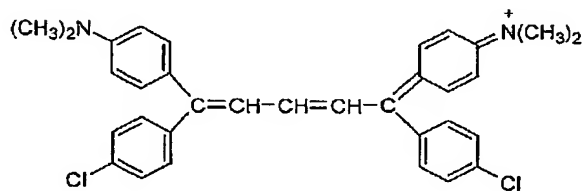
【0036】

【化12】

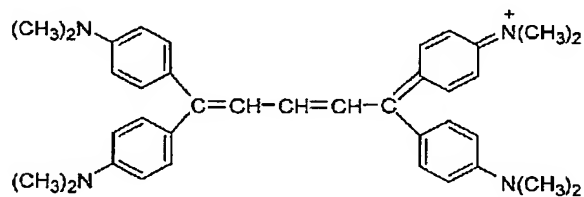
(Ⅲ-1)



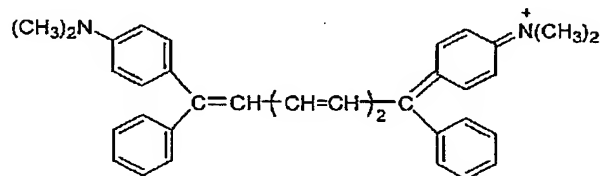
(Ⅲ-2)



(Ⅲ-3)



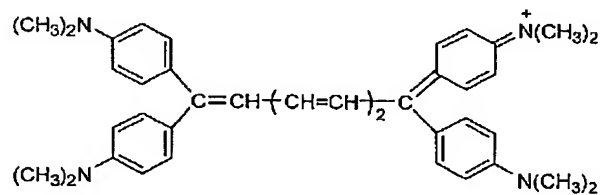
(Ⅲ-4)



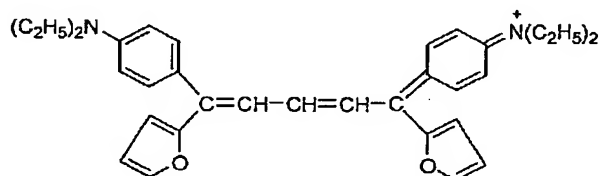
【0037】

【化13】

(Ⅲ-5)



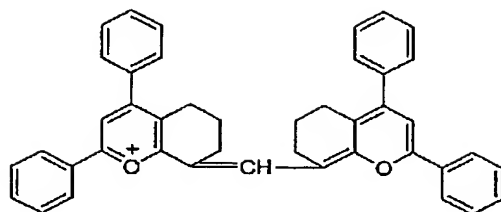
(Ⅲ-6)



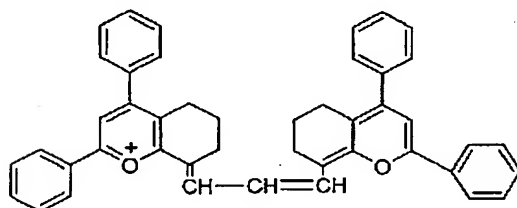
【0038】

【化14】

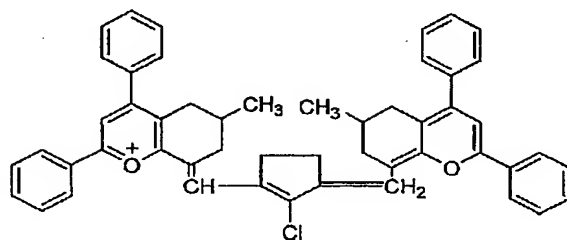
(IV-1)



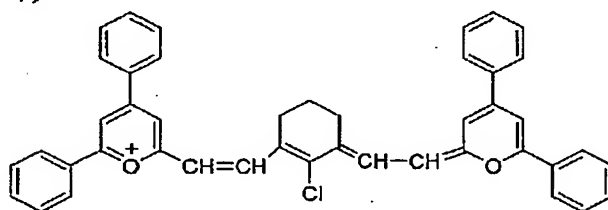
(IV-2)



(IV-3)



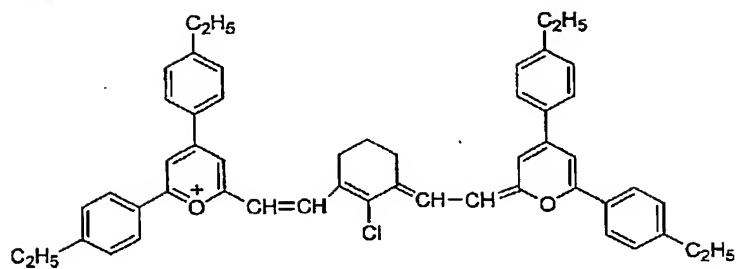
(IV-4)



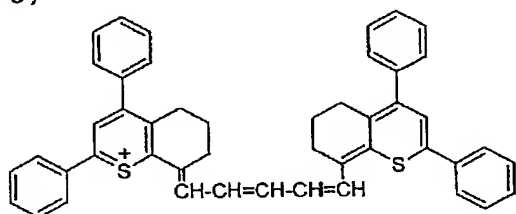
【0039】

【化15】

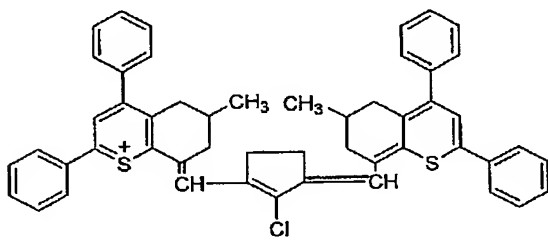
(IV-5)



(IV-6)



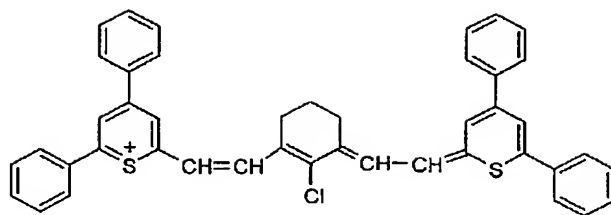
(IV-7)



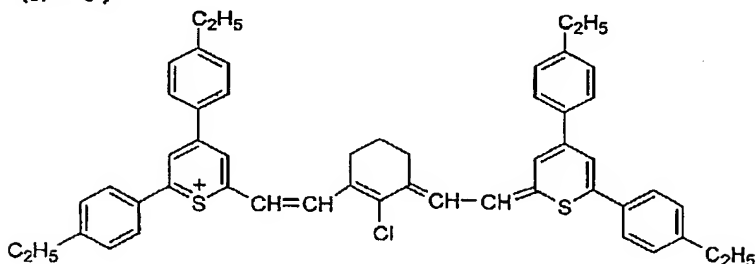
【0040】

【化16】

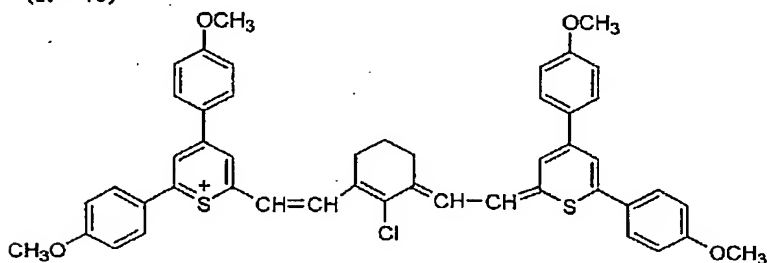
(IV-8)



(IV-9)



(IV-10)



【0041】これらの光熱変換物質の本発明のポジ型感光性組成物中における含有割合は、重量比で通常0.5～30%、好ましくは1～20%、更に好ましくは2～10%、特に3～10%である。特に、後述の界面活性剤との組み合わせにおいては、光熱変換物質の含有量を比較的高くすることが可能であり、その結果、感度、現像ラチチュードが特に改善される点で好ましい。

【0042】次に、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる第2成分である(B)「アルカリ可溶性樹脂」

(以下、高分子または樹脂と称することがある)について説明する。該アルカリ可溶性樹脂は、基本的には、上記(A)成分の光熱変換物質との組み合わせに於て、露光部と未露光部が主として化学変化以外の変化によって、アルカリ現像液に対する溶解性に差を生じうる高分子であり、当然該高分子自体が、主として化学変化以外の変化によって、アルカリ現像液に対する溶解性が変化する高分子化合物である場合を含む。このような高分子としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アクリル酸誘導体の共重合体等のアルカリ可溶性樹脂等が挙げられるが、これらのうちノボラック樹脂及び又はフェノール樹脂を含有するのが好ましい。

【0043】ノボラック樹脂としては、フェノール、m

ークレゾール、oークレゾール、pークレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノールA、トリスフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも1種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類及び、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類から選ばれた少なくとも1種のアルデヒド類又はケトン類と重縮合させたものが挙げられる。

【0044】ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを使用してもよい。ノボラック樹脂のゲルパーミューエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)測定によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、GPC測定による重量平均分子量をMwと略す)は、好ましくは1,000以上、更に好ましくは1,500以上、また好ましくは15,000以下、更に好ましくは10,000以下のものが用いられる。

【0045】ノボラック樹脂の芳香族炭化水素類としては、より好ましくは、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、及び3, 5-キシレノール、レゾルシンから選ばれる少なくとも1種のフェノール類をホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類の中から選ばれる少なくとも1種と重縮合したノボラック樹脂が挙げられる。

【0046】中でも、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20のフェノール類または、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で1～100：0～70：0～60のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。アルデヒド類の中でも、特にホルムアルデヒドが好ましい。尚、後述する如く、本発明の感光性組成物は、更に溶解抑制剤を含んでいても良く、その場合、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で70～100：0～30：0～20：0～20のフェノール類または、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で10～100：0～60：0～40のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。

【0047】また、フェノール樹脂としては、フェノールを酸性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類及び、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類から選ばれた少なくとも1種のアルデヒド類又はケトン類と重縮合させたものが挙げられる。

【0048】ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを使用してもよい。フェノール樹脂のゲルパーミューエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略す）測定によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、GPC測定による重量平均分子量を M_w と略す）は、好ましくは1,000以上、更に好ましくは1,500以上、また好ましくは15,000以下、更に好ましくは10,000以下のものが用いられる。

【0049】ノボラック樹脂以外の樹脂としては、例えば特開2000-105454号公報に記載のアルカリ可溶性樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、単独でも混合して用いても良い。

【0050】本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂は、分子量2000以下のアルカリ可溶性樹脂（以下、低分子量樹脂成分と称す）の重量割合が、アルカリ可溶性樹脂の全体に対して55%以下であることを特徴とする。低分子量樹脂成分の重量割合は、50%以下が好ま

しく45%以下が更に好ましい。55%以上であると、露光時のアブレーションの量が大きくなる。また、低分子量樹脂成分の重量割合は、10%以上が好ましく、15%以上が更に好ましく、20%以上が特に好ましい。上記範囲より著しく小さい場合には、感度が低下する傾向にある。

【0051】本発明の好ましい実施態様においては、低分子量成分の重量割合を55%以下とするために、樹脂の低分子量成分が比較的少ないノボラック樹脂及び又はフェノール樹脂を主成分として用いる。アルカリ可溶性樹脂の成分として、ノボラック樹脂及び又はフェノール樹脂を主体とした場合には、感度・現像ラチチュードの点で好ましい。アルカリ可溶性樹脂中のノボラック樹脂の割合は、40～100%が好ましく、50～90%が更に好ましく60～80%が特に好ましい。また、アルカリ可溶性樹脂中のフェノール樹脂の割合は、0～60%が好ましく、10～50%が好ましく、20～40%が特に好ましい。また、ノボラック樹脂とフェノール樹脂との合計量は、アルカリ可溶性樹脂中の40～100%が好ましく、60～100%が更に好ましく、80～100%が特に好ましい。

【0052】ノボラック樹脂の低分子量樹脂成分を少なくする方法としては、一般的に低分子量樹脂成分の方が有機溶媒に対する溶解度が高いことを利用して、種々の方法により低分子量成分を分離することが可能である。例えば、互いに完全には混和しないケトン系溶媒と炭化水素系溶媒との2層溶媒中にノボラック樹脂を溶解し、ケトン系溶媒中に溶解したノボラック樹脂を分離して得ることにより、低分子量樹脂成分を少なくする方法が挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトンまたはメチルエチルケトンが好ましい。また、炭化水素系溶媒としては、炭素数5～8の飽和脂肪族炭化水素が好ましい。このようにして得られるノボラック樹脂は、好ましくは低分子量樹脂成分が、ノボラック樹脂中の10～50%である。

【0053】ポジ型感光性組成物中におけるこれらアルカリ可溶性樹脂の含有割合は重量比で好ましくは50%～99%であり、より好ましくは60%～99%、特に好ましくは70～98%である。

【0054】本発明の感光性組成物層中には、感光性組成物のアルカリ現像液に対する溶解性を減少させる性質を有する溶解抑制剤を含有することができる。本発明に用いられる溶解抑制剤としては、特開平10-268512号公報、特開平11-288089号公報等に記載のスルホン酸エステル、リン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミンおよび芳香族エーテル化合物、トリアリールメタン骨格を有する化合物を挙げることができる。また、特開平11-190903号公報等に記載のラクトン骨格、N、N-ジ

アリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有する酸発色性色素、ラクトン骨格、チオラクトン骨格、スルホラクトン骨格を有する塩基発色色素も挙げることができる。

【0055】又、本発明の感光層中には、熱の作用によりアルカリ可溶性樹脂を架橋し得る作用を有する化合物（以下、熱架橋性化合物と略することがある）を含有していても良い。熱架橋化合物を感光層中に含有させた場合には、露光後に後加熱処理を行うことによって、アルカリ可溶性樹脂を架橋することができ、その結果、耐薬品性、耐刷性を向上させることができる。かかる熱架橋性化合物としては、通常150℃～300℃に加熱することによりアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物が挙げられる。

【0056】熱架橋性化合物としては、熱架橋性を有する含窒素化合物が挙げられ、好ましくは、アミノ基を含有する化合物であり、より具体的には例えば、官能基としてメチロール基、そのアルコール縮合変性したアルコキシメチル基、その他、アセトキシメチル基等を少なくとも二個有するアミノ化合物が挙げられる。アミノ基を有する化合物の中でも、構造中に複素環構造、特に含窒素複素環構造を有するのが好ましく、メラミン骨格を有する化合物が好ましい。具体的は、例えば、かかる熱架橋性化合物としては、特開平11-202481号公報に記載の熱架橋性化合物等が挙げられる。

【0057】なお、本発明の感光性組成物は、その性能を損なわない範囲で種々の添加剤、例えば染料、顔料、塗布性改良剤、現像改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等を含有することも可能である。又、発色の原因がカチオンまたはアニオンの非極在化によるイオン性色素を含むことも可能であり、具体的にはシアニン色素、アズレニウム色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、オキサジン色素、アジン色素、ピリリウム色素、チオピリウム色素、ピオローゲン色素、キサンテン色素、ローダシアニン色素、スチリル色素等が挙げられる。尚、かかるイオン性色素としては、光熱変換物質として使用されうる色素とは区別されるものであり吸収極大（ λ_{\max} ）が700nm以下にある色素である。これらのうち好ましいものはその構造中にトリフェニルメチル基を部分構造として有するトリフェニルメタン色素であり、具体的にはC. I. No. で表わすと、C. I. Basic Violet 3、C. I. Basic Blue 5、C. I. Basic Green 1、C. I. Basic Blue 26、C. I. Acid Blue 1、C. I. solvent Blue 2、C. I. Basic Blue 7等が挙げられ、東京化成（株）製クリスタルバイオレット、住友化学（株）製Primocyanine Bx conc.、保土谷化学（株）製Aizen Diamond Green GH、Aizen Victoria

a Blue BH、Aizen Brilliant Acid Pure Blue VH、アイゼンビクトリアピアブル-BOH、BASF製Victoria Blue 4 RBase等が挙げられる。

【0058】本発明の感光性平版印刷版は、上記成分の光熱変換物質、アルカリ可溶性樹脂更には、必要に応じて、溶解抑制剤、その他の添加剤を適当な溶媒に溶解し、支持体上に塗布・乾燥することにより得られる。溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限はないが、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなどのアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの高極性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、さらにはこれらに芳香族炭化水素を添加したものなどが挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して通常重量比として1～20倍程度の範囲である。

【0059】本発明に使用する感光性組成物を支持体表面に設ける際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等を用いることが可能である。感光層の膜厚は、1～3 μ m、重量膜厚で13～30mg/dm²が好ましく、更に好ましくは1～2 μ m、16～28mg/dm²が好ましい。

【0060】上述の様にして得られたポジ型感光性平版印刷版は、レーザー光によって画像露光した後、アルカリ現像液で現像してポジ画像を形成する。ここで、ポジ型感光性平版印刷版を画像露光する光源としては、主として、HeNeレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、HeCdレーザー、半導体レーザー、ルビーレーザー等のレーザー光源が挙げられるが、特に、光を吸収して発生した熱により画像形成させる場合には、波長域650～1,300nmの範囲の近赤外レーザー光線を発生する光源が好ましく、例えば、ルビー

レーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、LED等の固体レーザーを挙げることができ、特に、小型で長寿命な半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。

【0061】尚、レーザー光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線（ビーム）として感光性組成物層表面を走査するが、それに感応する本発明での感光性組成物層の感度特性（ mJ/cm^2 ）は受光するレーザービームの光強度（ $\text{mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ ）に依存することがある。ここで、レーザービームの光強度は、光パワーメーターにより測定したレーザービームの単位時間当たりのエネルギー量（ mJ/s ）を感光性組成物層表面におけるレーザービームの照射面積（ cm^2 ）で除することにより求めることができる。レーザービームの照射面積は、通常、レーザーピーク強度の $1/e^2$ 強度を越える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光性組成物を感光させて測定することもできる。

【0062】本発明の製版方法において、光源の光強度としては、 $2.0 \times 10^6 \text{ mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \text{ mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが特に好ましい。光強度が前記範囲であれば、本発明でのポジ型感光性組成物層の感度特性を向上させ得、走査露光時間を短くすることができ実用的に大きな利点となる。

【0063】次に、本発明の製版方法は、上述の感光性平版印刷版を、好ましくは $800 \sim 1100 \text{ nm}$ の範囲の近赤外光で露光したのち、アルカリ現像液にて現像を行う。

【0064】現像液及び現像補充液に用いられるアルカリ成分としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチル

アミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物が挙げられ、これらアルカリ成分を好ましくは0.1～5重量％程度の水溶液とし、アルカリ現像液として用いられる。

【0065】以上の中で、本発明においては、無機アルカリ塩である、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、及び、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム等のアルカリ金属の珪酸塩を含有するアルカリ現像液が好ましい。

【0066】

【実施例】旭有機材製ノボラック樹脂（MK-01：重量平均分子量 $M_w = 9000$ ）30gをアセトン100gに溶解し、その溶液を100gのヘプタンで洗浄した。アセトン層を、800mlの水で再沈し、沈殿物を濾過し、乾燥した。以上の操作を行った後、分子量約2000以下の低分子量成分の割合が通常の樹脂では62％であるところが、46％に減っていることをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で確認した。得られたポリマーの重量平均分子量は $M_w = 12000$ であった。通常のノボラック樹脂MK-01を用いた塗布溶液を使用した印刷版と、上記処理をしたノボラック樹脂を用いた塗布溶液を使用した印刷版とを作成した。

【0067】陽極酸化、砂目立て処理したアルミニウム板上に、下記塗布溶液1及び2をワイヤーバーを用いて乾燥膜厚 $2.1 \text{ g}/\text{m}^2$ となるように塗布、直後に 60°C で3分間乾燥を行った。乾燥後、水分を4％含有する合紙を感光層面に重ね、さらにその上下に同様な版と合紙を数十枚重ねて側面をテープで止め、温度 60°C 、湿度40％の恒温恒湿器で24時間処理し、平版印刷版を得た。

【0068】

【表1】

| | |
|--|--------|
| 〔塗布溶液1〕 | |
| 光熱変換物質：下記のシアニン色素（a） | 6重量部 |
| ノボラック樹脂：旭有機材製ノボラック樹脂（MK-01） | |
| フェノール／m-クレゾール／p-クレゾール＝50／30／20をホルムアルデヒドで縮合した樹脂（ $M_w = 9000$ ：分子量2000以下の成分62％） | |
| | 100重量部 |
| 溶解抑制剤1：ラクトン骨格を有する下記構造の酸発色性色素（b） | 10重量部 |
| 溶解抑制剤2：ノボラック樹脂と下記化合物（c）がエステル結合したもの | 10重量部 |
| 親油性界面活性剤：GO-4（日光ケミカル社製） | 4重量部 |
| 有機酸：1，2-シクロヘキサンジカルボン酸 | 6重量部 |
| 架橋剤：三井サイテック社製サイメルC-300（メラミン系架橋剤） | |

1 重量部

塗布性改良剤：旭ガラス社製サーフロン S-381 (フッ素系界面活性剤)

0.25 重量部

溶媒 1：メチルセルソルブ

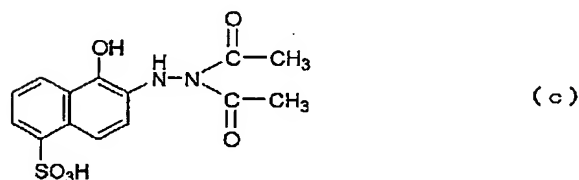
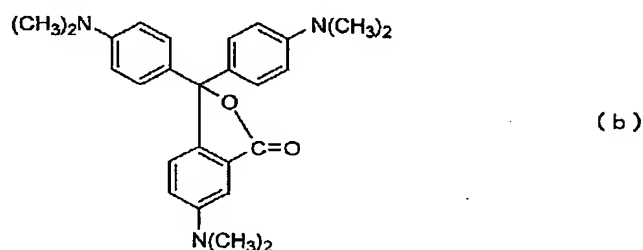
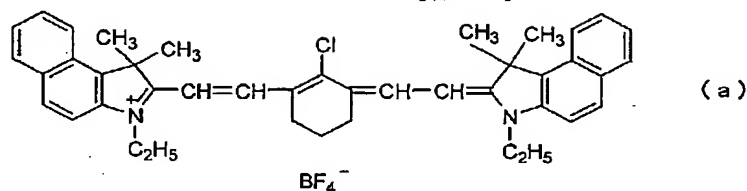
800 重量部

溶媒 2：エチルセルソルブ

200 重量部

【0069】

【化17】



【0070】

【表2】

〔塗布溶液2〕

光熱変換物質：上記のシアニン色素 (a) 6 重量部

ノボラック樹脂：旭有機材製ノボラック樹脂 (MK-01)

フェノール／m-クレゾール／p-クレゾール＝50／30／20をホルムアルデヒドで縮合した樹脂 (Mw＝12000：分子量2000以下の成分46%) 100 重量部

溶解抑止剤1：ラクトン骨格を有する上記構造の酸発色性色素 (b)

10 重量部

溶解抑止剤2：ノボラック樹脂と上記化合物 (c) がエステル結合したもの

10 重量部

親油性界面活性剤：GO-4 (日光ケミカル社製)

4 重量部

有機酸：1,2-シクロヘキサジカルボン酸

6 重量部

架橋剤：三井サイテック社製サイメル C-300 (メラミン系架橋剤)

1 重量部

塗布性改良剤：旭ガラス社製サーフロン S-381 (フッ素系界面活性剤)

0.25 重量部

溶媒 1：メチルセルソルブ

800 重量部

溶媒 2：エチルセルソルブ

200 重量部

【0071】

【表3】

〔塗布溶液3〕

光熱変換物質：上記のシアニン色素 (a) 6 重量部

ノボラック樹脂：旭有機材製ノボラック樹脂 (MK-01)

フェノール／ｍ－クレゾール／ｐ－クレゾール＝５０／３０／２０をホルムアルデヒドで縮合した樹脂（ $M_w=12000$ ：分子量 2000 以下の成分 46％） 80 重量部

フェノール樹脂：旭有機材製フェノール樹脂（SP1006：分子量 2000 以下の成分 63％） 20 重量部

（ノボラック樹脂とフェノール樹脂の合計として、低分子量成分 49％）

溶解抑制剤 1：ラクトン骨格を有する上記構造の酸発色性色素（b） 10 重量部

溶解抑制剤 2：ノボラック樹脂と上記化合物（c）がエステル結合したもの 10 重量部

親油性界面活性剤：GO-4（日光ケミカル社製） 4 重量部

有機酸：1，２－シクロヘキサジカルボン酸 6 重量部

架橋剤：三井サイテック社製サイメル C-300（メラミン系架橋剤） 1 重量部

塗布性改良剤：旭ガラス社製サーフロン S-381（フッ素系界面活性剤） 0.25 重量部

溶媒 1：メチルセルソルブ 800 重量部

溶媒 2：エチルセルソルブ 200 重量部

【0072】感光性平版印刷版を Creo 社製レーザー露光機（Trendsetter）で $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ の強度で露光した。露光の前に予め印刷版をレーザーで露光したときのアブレーションによる飛散物の量を測定するために、露光機に吸引装置を取り付けた。吸引装置のフィルターに付着した成分をアセトンで抽出して真空乾燥し、フィルター付着物の重量を飛散物の量として

測定した。また、同様な印刷版を、Trendsetter で露光後、三菱化学社製サーマルポジ用現像液 DR-6 で所定の時間浸して現像し、残膜率を評価した。結果を第 1 表に示す。

【0073】

【表 4】

第 1 表

| | 塗布溶液 | A | B | C |
|-------|--------|-----|----|----|
| 比較例 1 | 塗布溶液 1 | 4.0 | 20 | 50 |
| 実施例 1 | 塗布溶液 2 | 2.5 | 50 | 60 |
| 実施例 2 | 塗布溶液 3 | 3.0 | 20 | 50 |

【0074】但し A：露光面積当たりのフィルター付着物量 (mg/m^2)
 B：露光部 ($113\text{mJ}/\text{cm}^2$) の現像に要する時間 (s)
 C：未露光部の感光層残膜率 90％保持時間 (s)

【0075】

【発明の効果】本発明により、露光部の感光層の飛散（アブレーション）と、現像ラチチュードがバランスして優れたポジ型画像形成材料を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA12 AB03 AC08
 AD03 BJ10 CB29 CB55 CC11
 DA36 FA17
 2H096 AA06 BA09 BA20 EA04 EA23
 GA08
 2H114 AA04 AA14 AA22 AA24 BA01
 BA10 DA26 DA52 DA59 DA64
 EA01 EA02 FA06 GA09